

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)  
autor(a), o texto completo desta tese  
será disponibilizado somente a partir  
de 20/05/2018.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**ALEX OTÁVIO SANCHES**

**INFLUÊNCIA DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE NAS PROPRIEDADES  
TÉRMICAS, DIELETRICAS E PIEZOELÉTRICAS EM COMPÓSITOS  
ELASTOMÉRICOS A BASE DE POLIURETANO**

Ilha Solteira  
2016

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS**  
**MATERIAIS**

**ALEX OTÁVIO SANCHES**

**INFLUÊNCIA DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE NAS  
PROPRIEDADES TÉRMICAS, DIELETRICAS E PIEZOELÉTRICAS  
EM COMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS A BASE DE POLIURETANO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Ciência dos Materiais com ênfase em Física da Matéria Condensada.

José Antônio Malmonge  
**Orientador**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S211i Sanches, Alex Otávio.  
Influência de nanocristais de celulose nas propriedades térmicas, dielétricas e piezoelétricas em compósitos elastoméricos a base de poliuretano / Alex Otávio Sanches. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016  
134 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2016

Orientador: José Antônio Malmonge  
Inclui bibliografia

1. Poliuretano. 2. Compósitos trifásicos. 3. PZT. 4. Nanocristais de celulose.  
5. Coeficiente piezoelétrico.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira


**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

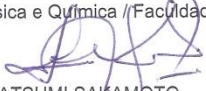
TÍTULO DA TESE: Influência de nanocristais de celulose nas propriedades térmicas, dielétricas e piezoelétricas em compósitos elastoméricos a base de poliuretano

**AUTOR: ALEX OTÁVIO SANCHES**

**ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. CARLOS JOSE LEOPOLDO CONSTANTINO  
Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP/Presidente Prudente

  
Prof. Dr. GERSON LUIZ MANTOVANI  
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do ABC

  
Dr. MORSYLÉIDE DE FREITAS ROSA  
Núcleos Temáticos / Embrapa Agroindústria Tropical

Ilha Solteira, 20 de maio de 2016

## AGRADECIMENTOS

Agradeço

Aos meus pais que me apoiam sempre. Aproveito para pedir desculpas pelas inúmeras ausências durante o doutorado;

Ao meu orientador Prof. Dr. José Antônio Malmonge, pela paciência, amizade e dedicação. Um verdadeiro exemplo a ser seguido;

A Prof. Dra. Darcy Hiroe Fujii Kanda pelo tempo dispensado nas infinitas discussões. Pela preocupação dispensada e amizade. Exemplo de pessoa e profissional;

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge, pelas discussões científicas (ou não), pela companhia nos congressos e amizade. Exemplo de ser humano, de profissional e com um coração maior que o humor;

Ao Prof. Dr. Walter Katsumi Sakamoto, pelas inúmeras discussões, pela dedicação dispensada e inúmeras ajudas. Exemplo de superação, profissionalismo e dedicação;

Ao Luciano Henrique Siliano Ricco por me acompanhar ainda como aluno de iniciação científica durante a primeira fase deste projeto;

Ao técnico de laboratório Mario Pinto Carneiro Junior pelas mais de 1300 amostras metalizadas (eu contei);

Aos meus amigos Lincon Zadorosny e Rafael Zadorosny. Certamente devo à convivência com vocês o fato de ser um ser humano melhor hoje;

Aos alunos do Grupo de polímeros pela convivência e conversas nas horas de cansaço;

A CAPES pela bolsa de doutorado e as empresas Chemtura Corp. e Orion Engineered Carbons por ceder o poliuretano e o negro de fumo, respectivamente;

E por fim, ao Grupo de polímeros por me dar exemplos a seguir.

"A ciência opera na fronteira entre conhecimento e ignorância. Não temos medo de admitir o que não sabemos. Não há vergonha nisso. A única vergonha é achar que temos todas as respostas." (Neil deGrasse Tyson)

## RESUMO

Compósitos particulados de conectividade 0-3 obtidos a partir de cerâmicas ferroelétricas são objetos de inúmeros estudos científicos. Tal fato decorre da necessidade da indústria eletrônica de materiais com altas constantes dielétricas e densidade de energia, para fabricação de componentes passivos integrados em circuitos impressos e fabricação de dispositivos de armazenamento de energia. Por outro lado, a constante dielétrica dessa combinação se limita a baixos níveis para algumas aplicações. A fabricação de compósitos trifásicos vem ganhando atenção devido às elevadas constantes dielétricas obtidas com a inserção de uma terceira fase condutiva. A literatura apresenta tais compósitos com um perfil bem comportado baseado na regra das misturas e na teoria da percolação. Por outro lado, em alguns casos as interações das fases de preenchimento com a matriz, bem como a possível geração de cargas durante o processo de fabricação impedem um comportamento previsível considerando a distribuição não aleatória das fases. Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de compósitos trifásicos empregando-se como matriz o poliuretano a base de água, como segunda fase Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) e como terceira fase, para efeito de comparativo, negro de fumo (NF) ou nanocristais de celulose (CNC). Os compósitos trifásicos foram preparados a partir da mistura dos componentes em solução aquosa de PU, e suas propriedades comparadas às obtidas para compósitos bifásicos de PU\_PZT e PU\_NF e PU\_CNC. As caracterizações foram realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), análises termogravimétricas (TG), espectroscopia de impedância e infravermelho, condutividade dc, difração de raios X (DRX), e pela avaliação do coeficiente piezoelétrico. A presença de nanocristais de celulose na matriz PU, promoveu um aumento na transição vítrea e temperatura de início de degradação dos segmentos *soft* em detrimento dos segmentos *hard*, demonstrando uma interação preferencial com os SS. A adição de CNC até 10% em massa impactou de forma substancial as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, no entanto, estas foram afetadas consideravelmente em função da umidade. Medidas do coeficiente piezoelétrico ( $d_{33}$ ) dos compósitos PU\_PZT ao longo de 30 dias, evidenciaram uma significativa atenuação do seu valor. O fenômeno de redução do  $d_{33}$  também foi observado para os compósitos trifásicos com NF, embora nestes, a atenuação se restringiu a no máximo 30% dos valores iniciais. O decaimento nos valores do  $d_{33}$  foi atribuído não apenas a um



fenômeno de não compensação de cargas durante a polarização, mas também à relaxação da matriz. Por sua vez, os nanocristais de celulose como terceira fase promoveram uma maior efetividade de polarização dos compósitos, resultando em um aumento do  $d_{33}$  superior a 400% comparativamente aos compósitos bifásicos PU\_PZT dependente do conteúdo cerâmico e de nanocristais. Um efeito de redução do volume livre para concentrações cerâmicas acima de 20% v/v ocasionou maior interação dos CNC com os segmentos hard do PU.

**Palavras Chave:** Poliuretano. Compósitos trifásicos. PZT. Nanocristais de celulose. Coeficiente piezoelétrico.

## ABSTRACT

Particulate polymeric composite with connectivity 0-3 obtained using ferroelectric ceramics as a filler are objects of numerous scientific studies. This is due to the need of the electronics industry materials with high dielectric constants and high energy density, for the manufacture of integrated passive components in printed circuits and manufacturing energy storage devices. On the other hand, the dielectric constant of this combination is limited to low levels for some applications. The manufacture of three-phase composite has gained attention due to the high dielectric constant obtained by inserting a third conductive phase. The literature shows such composites with a well behaved profile based on the rule of mixtures and percolation theory. Moreover, in some cases the interactions of the filling phase with the matrix, as well as the possible generation of charges during the manufacturing process prevents a predictable behavior considering the non-random distribution of phases. This study aimed to obtain and characterize three-phase composites employing as matrix water-based polyurethane, and as a second phase Lead titanate zirconate (PZT) and as a third phase, for comparative purposes, carbon black (NF) or cellulose nanocrystals (CNC). The three-phase composites were prepared adding the fillers in aqueous PU, and their properties compared with those obtained for biphasic composites PU\_PZT, PU\_NF and PU\_CNC. The characterizations were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG), impedance and infrared spectroscopy, dc conductivity, X-ray diffraction (XRD), and the evaluation of the piezoelectric coefficient. The presence of cellulose nanocrystals in PU matrix promoted an increase in the glass transition and onset temperature degradation of the soft segments (SS) to the detriment of hard segments, showing a preferential interaction with the SS. Adding CNC up to 10% (by weight) impacted substantially the mechanical properties of nanocomposites, however, they are considerably affected due to the moisture. Measurements of the piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) of PU\_PZT composites over 30 days showed a significant attenuation of its value. The  $d_{33}$  reduction phenomenon was also observed for the three-phase composites with NF, restricted to a maximum of 30% of initial values. The decay in the  $d_{33}$  values was not only attributed to a phenomenon of non-compensation of charge during polarization, but also to the relaxation of the matrix. In turn, the cellulose nanocrystals as the third phase promoted greater effectiveness composite polarization resulting in an increase  $d_{33}$  higher than 400%

compared to biphasic composites PU\_PZT dependent of the ceramic and nanocrystal contents. Above 20% v/v of ceramic content possible reduction of free volume occur resulting in a higher interaction of CNC with the hard segments of PU.

**Key words:** Polyurethane. Three phase composites. PZT. Cellulose nanocrystals. Piezoelectric coefficient.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Reação de síntese do poliuretano; (b) estrutura de repetição dos segmentos do poliuretano; (c) estrutura de organização segmentos soft e hard. ....	22
Figura 2 – Sequência de formação dos agregados e aglomerados de negro de fumo. ....	24
Figura 3 - Configuração típica de uma percolação por (a) sítios; (b) por ligação. ....	26
Figura 4 - Estimativa do comportamento da probabilidade de percolação $\theta p$ . ....	27
Figura 5 – Estrutura molecular da celulose .....	29
Figura 6 – Ciclo de histerese ferroelétrica.....	33
Figura 7 – Cristal perovskita nas fases (a) paraelétrica cubica, e ferroelétrica (b) tetragonal e (c) romboédrica.....	34
Figura 8 – Padrões de conectividade para compósitos bifásicos.....	35
Figura 9 – Modelo representando o desenvolvimento do processo de polarização em compósitos de conectividade 0-3 ao longo do tempo. (a) Polarização líquida das piezopartículas nula ( $E = 0$ ); (b) Instante inicial ( $E \neq 0$ ) um alinhamento instantâneo dos dipolos nas regiões cristalinas ferroelétricas ocorre; (c) Migração de cargas para as regiões de interface e aprisionamento das mesmas por meio de armadilhas coulombianas; (d) Representação de um processo de compensação e não compensação de cargas na polarização.....	37
Figura 10 – Processo de preparação dos compósitos PU_NF. ....	43
Figura 11 – Processo de preparação dos compósitos PU_PZT. ....	44
Figura 12 - Processo de preparação dos compósitos PU_PZT_NF.....	45
Figura 13 - Processo de preparação dos compósitos PU_PZT_CNC.....	46
Figura 14 – (a) Imagem de FEG dos nanocristais de celulose hidrolisados. Distribuição estatística do (b) comprimento e (c) diâmetro das nanofibras. A linha pontilhada refere-se ao ajuste gaussiano dos dados. ....	51
Figura 15 - a) Espectros de absorção na região infravermelho para o PU, CNC e nanocompósitos de PU_CNC; b) exemplo da deconvolução das bandas 1730, 1697, 1634 $\text{cm}^{-1}$ para cálculo da área e c) área normalizada em função do conteúdo de CNC no compósito.....	54
Figura 16 – Imagens de MEV das superfícies das criofraturas do PU e compósitos PU_CNC para diferentes concentrações de CNC: 5,10,15 e 20%. ....	55
Figura 17 - (a) Termogramas de DSC (b) $T_g$ e entalpia para o PU e nanocompósitos de PU_CNC para diferentes concentrações de celulose.....	56
Figura 18 - Curvas (a) TG e (b) DTG da CNC, PU, e nanocompósitos PU_CNC. ....	57
Figura 19 - Temperatura de início de degradação para os segmentos soft ( $T_{\text{ons}}$ ) hard ( $T_{\text{onH}}$ ). ....	58
Figura 20 - Padrão de difração de raios X para os CNC, PU, PU tratado termicamente a 50°C e nanocompósitos PU_CNC.....	59
Figura 21 – (a) Curvas representativas dos ensaios de tração para os filmes de PU e compósitos (b) evolução do módulo de tensão para as deformações de 100, 300 e 500% em função do teor de celulose submetidas a umidade de 30%. ....	61
Figura 22 – Medidas de condutividade DC para os compósitos PU_CNC.....	63
Figura 23 – Medidas de impedância (a) em função da frequência e (b) para frequência de 1 MHz para os compósitos PU_CNC. (c) Perda dielétrica a frequência de 1 MHz em função da concentração de celulose. ....	64
Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV dos grãos de PZT (a) 100 $\mu\text{m}$ ; (b) 20 $\mu\text{m}$ ; (c) superfície de um grão; (d) distribuição de tamanho de grãos. ....	66

Figura 25 – Imagens obtidas por MEV da seção transversal dos compósitos criogenicamente fraturados em detrimento da fração cerâmica (a) PU_puro; (b) 10%; (c) 20%; (d) 30%; (e) 40%; (f) distribuição do tamanho de aglomerados. ....	67
Figura 26 – (a) Termogramas dos compósitos PU_PZT; (b) temperatura de fusão e entalpia em função da porcentagem de PZT. ....	69
Figura 27 – Difratoograma de raios x dos compósitos PZT_PU. ....	69
Figura 28 – (a) TG e DTG; temperaturas de (b) início e (c) máxima degradação dos segmentos hard e soft. ....	70
Figura 29 - Condutividade em função da fração cerâmica – compósitos PU_PZT. ....	74
Figura 30 – (a) Dependência da frequência da constante dielétrica para os compósitos PU_PZT; (b) constante dielétrica e tangente de perda a 1MHz em função da fração volumétrica de PZT. ....	75
Figura 31 – Variação da constante dielétrica a 1MHz em função da fração cerâmica e sua comparação com os modelos teóricos apresentados. ....	77
Figura 32 – Coeficiente piezoelétrico medidos em função do tempo para diferentes temperaturas de polarização. ....	78
Figura 33 – Coeficiente piezoelétrico medidos em função do tempo para diferentes tempos de polarização. ....	79
Figura 34 – Coeficiente piezoelétrico medidos em função do tempo para diferentes frações volumétricas de cerâmica. ....	80
Figura 35 - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU_PZT e PU_PZT_NF pelo modo normal e retroespalhamento. ....	82
Figura 36 – (a) Aglomerados de negro de fumo; (b) Silhueta e eixos equivalentes da elipse. ....	83
Figura 37 – (a) Distribuição do tamanho dos aglomerados de NF em função da fração em volume de PZT; (b) Anisometria dos aglomerados de NF em função do volume de PZT. ....	83
Figura 38 – (a) Termogramas dos compósitos PU_PZT_NF; <i>inset</i> termogramas dos compósitos PU_NF. (b) Temperatura de fusão e entalpia dos compósitos PU_NF em função da porcentagem em volume de NF. (c) Temperatura de fusão e entalpia dos compósitos PU_PZT_NF em função da porcentagem de PZT. ....	86
Figura 39 - (a) TG e DTG; temperaturas de (b) início e (c) máxima degradação dos segmentos hard e soft. ....	87
Figura 40 – Curvas de condutividade para as amostras (a) PU_NF e (b) PU_PZT_NF. ....	89
Figura 41 – Dependência da frequência da constante dielétrica dos compósitos PU_PZT_NF. ....	91
Figura 42– constante dielétrica (a) e tangente de perda (b) para frequência de 1MHz em função da porcentagem de PZT e NF. ....	92
Figura 43 – Coeficiente piezoelétrico dos compósitos PU_PZT_NF em função da concentração em volume de PZT e NF para diferente períodos de medida. ....	94
Figura 44 - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU_PZT_CNC com 10% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento. ....	97
Figura 45 - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU_PZT_CNC com 20% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento. ....	98
Figura 46 - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU_PZT_CNC com 30% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento. ....	99
Figura 47 - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU_PZT_CNC com 40% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento. ....	100

Figura 48 – (a) Termograma dos compósitos PU_PZT_CNC em função da concentração cerâmica para fração fixa de celulose de 10% m/m. (b) Temperatura de fusão em função da concentração cerâmica para os compósitos trifásicos com 10% m/m CNC. (c) Cristalinidade relativa em função da concentração de PZT para fração fixa de celulose de 10% m/m CNC.....	102
Figura 49 - (a) Termograma dos compósitos PU_PZT_CNC em função da concentração celulose para fração fixa de cerâmica em 30% m/m. (b) Termograma dos compósitos PU_PZT_CNC em função da concentração celulose para fração fixa de cerâmica em 40% v/v. (c) Temperaturas de fusão em função da concentração de CNC para os compósitos trifásicos com 30 e 40% v/v PZT. (c) Cristalinidade relativa em função da concentração de CNC para as frações cerâmicas de 30 e 40% v/v.....	103
Figura 50 - (a) TG e DTG para os compósitos trifásicos PU_PZT_CNC.....	104
Figura 51 - Comportamento das temperaturas de início de degradação para o segmento soft ( $T_{ons}$ ) em função da concentração cerâmica e de CNC. ....	106
Figura 52 - Comportamento das temperaturas de início de degradação para o segmento hard ( $T_{onH}$ ) em função da concentração cerâmica e de celulose. ....	107
Figura 53 – Condutividade em função da fração de celulose para as concentrações cerâmicas (a) 10% v/v PZT; (b) 20% v/v PZT; (d) 30 % v/v PZT; (e) 40% v/v PZT.....	109
Figura 54 – Constante dielétrica relativa em função da frequência para os compósitos PU_PZT_CNC. ....	111
Figura 55 - Constante dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da concentração de nanocristais de celulose e PZT para frequência de 1MHz .....	113
Figura 56 – Tangente de perda (tg) em função da concentração de celulose e PZT para frequência de 1MHz.....	114
Figura 57 – Coeficiente piezoelétrico em função da concentração cerâmica e de celulose para diferentes períodos de medida.....	116
Figura 58 – Medidas comparativas do coeficiente piezoelétrico aferidos 30 dias após a polarização para os compósitos PU_PZT, PU_PZT_NF e PU_PZT_CNC.....	118

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais bandas de absorção obtidas do fitting gaussiano do espectro infravermelho da região compreendida entre 1600-1750. ....	53
Tabela 2 – Parâmetros térmicos para PU e nanocompósitos PU_CNC. ....	58
Tabela 3 - Valores obtidos para os ensaios de tração para as diferentes condições de umidade.....	62
Tabela 4- Parâmetros térmicos compósitos PU_PZT.....	73
Tabela 5 – Valores percentuais das reduções do coeficiente piezoelétrico após de 30 dias comparativamente as medidas iniciais realizadas logo após a polarização.....	80
Tabela 6– Parâmetros térmicos compósitos PU_NF e PU_PZT_NF.....	88
Tabela 7 – Valores do coeficiente piezoelétrico para os compósitos PU_PZT_NF em função da concentração cerâmica e de celulose para diferentes períodos de medida. ....	95
Tabela 8 – Apresenta os valores obtidos para condutividade em função da concentração cerâmica e de celulose, bem como o teor de água para cada amostra obtido por perda de massa. ....	110
Tabela 9 – Apresenta os valores do coeficiente piezoelétrico dos compósitos em função da concentração cerâmica e de celulose para diferentes períodos de medida. ....	117

## LISTA DE ABREVIATURAS

Ag	Prata
BaTiO <sub>3</sub>	Titanato de bário
CNC	Nanocristais de celulose
Cu	Cobre
dc	Corrente contínua
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
E <sub>c</sub>	Campo coercivo
FEG-SEM	Microscópio eletrônico de Varredura por efeito de campo
HS	Segmento hard
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NF	Negro de fumo
Ni	Níquel
P <sub>r</sub>	Polarização remanescente
P <sub>s</sub>	Polarização de saturação
Pt	Platina
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PZT	Titanato zirconato de chumbo
R	Resíduo
RH	Umidade Relativa
SS	Segmento soft
T <sub>c</sub>	Temperatura de Curie
TG	Análise termogravimétrica
tg	Tangente de perda
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>mdH</sub>	Temperatura de máxima degradação segmento hard
T <sub>mdS</sub>	Temperatura de máxima degradação segmento soft
T <sub>onH</sub>	Temperatura de início de degradação segmento hard
T <sub>onS</sub>	Temperatura de início de degradação segmento soft
V <sub>NF</sub>	Volume de negro de fumo
X <sub>c</sub>	Cristalinidade relativa
ΔH	Entalpia de fusão
ε	Constante dielétrica
σ	Condutividade elétrica



## SUMÁRIO

1 - Introdução .....	19
2 - Objetivo Geral.....	21
3 - Objetivo Especifico.....	21
4 - Revisão Bibliográfica.....	22
4.1 - Poliuretano Elastomérico.....	22
4.2 - Negro de Fumo .....	23
4.3 - Teoria da Percolação .....	25
4.3.1 - Teoria da percolação e fenômenos críticos .....	26
4.4 - Celulose .....	28
4.5 - Piezoelectricidade.....	31
4.5.1 - Ferroelectricidade.....	32
4.6 - Materiais Compósitos.....	34
4.7 - Mecanismo de polarização – Compósitos conectividade 0-3.....	36
4.8 - Compósitos poliméricos trifásicos – Estado da Arte.....	38
5 - Experimental.....	40
5.1 - Materiais .....	40
5.1.1 - Titanato Zirconato de Chumbo – PZT .....	40
5.1.2 - Poliuretano .....	40
5.1.3 - Negro de Fumo .....	40
5.1.4 - Celulose .....	41
5.2 - Extração das nanocristais de celulose.....	41
5.3 - Preparação dos Compósitos.....	41
5.3.1 - PU_CNC .....	41
5.3.2 - PU_NF .....	42
5.3.3 - PU_PZT .....	43
5.3.4 - PU_PZT_NF .....	44
5.3.5 - PU_PZT_CNC .....	45
5.4 - Caracterização .....	46
5.4.1 - Microscópio Eletrônico de efeito de Campo (FEG-SEM).....	46
5.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
5.4.3 - Coeficiente Piezoelétrico ( $d_{33}$ ).....	47
5.4.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	47
5.4.5 - Análise Termogravimétrica (TG).....	48

5.4.6 - Espectroscopia de Impedância .....	48
5.4.7 - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	48
5.4.8 - Condutividade elétrica .....	49
5.4.9 – Raios X.....	49
5.4.10 - Ensaio de Tração .....	49
6 - Resultados.....	51
6.1 - PU_CNC.....	51
6.1.1 - Morfologia – Nanofibras de celulose.....	51
6.1.2 - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	52
6.1.3 - Morfologia dos nanocompósitos de PU_CNC.....	54
6.1.4 - Análise Térmica.....	56
6.1.5 - Raios X .....	59
6.1.6 - Propriedades Mecânicas.....	59
6.1.7 - Condutividade .....	62
6.1.8 - Impedância.....	63
6.2 - PU_PZT .....	66
6.2.1 - Morfologia .....	66
6.2.1.1 - PZT .....	66
6.2.1.2 - PU_PZT .....	67
6.2.2 - Propriedades Térmicas .....	68
6.2.3 - Propriedades elétricas.....	74
6.2.3.1 - Condutividade – Duas Pontas.....	74
6.2.3.2 - Impedância.....	75
6.2.3.3 - Coeficiente Piezoelétrico ( $d_{33}$ ).....	78
6.3 - PU_PZT_NF.....	81
6.3.1 - MEV.....	81
6.3.2 - Propriedades Térmicas.....	85
6.3.3 - Propriedades Elétricas .....	88
6.3.3.1 - Condutividade – Duas Pontas.....	88
6.3.3.2 - Impedância.....	90
6.3.3.3 - Coeficiente Piezoelétrico .....	92
6.4 - PU_PZT_CNC.....	96
6.4.1 - Morfologia .....	96
6.4.2 - Propriedades Térmicas .....	101

6.4.2.1 - DSC.....	101
6.4.2.2. - TG .....	104
6.4.3 - Propriedades elétricas.....	109
6.4.3.1 - Condutividade.....	109
6.4.3.2 - Impedância.....	111
6.4.3.3 - Coeficiente Piezoelétrico.....	115
7 - Conclusão.....	119
8 - Referencias.....	121

## 1 - Introdução

Compósitos polímeros/cerâmicas ferroelétricas são motivo de grande interesse pela comunidade científica por sua ampla faixa de aplicabilidade, se estendendo desde o emprego em optoeletrônica, capacitores, sensores, atuadores, transdutores até sistemas micro eletromecânicos [1-4]. Recentemente estes vêm ganhando destaque na área do “*harvesting*” e de armazenamento de energia para alimentação de pequenos dispositivos eletroeletrônicos portáteis [5-8]. Outra área que emerge é a aplicação desses materiais como memórias ferroelétricas devido à possibilidade que estes possuem de operar em baixa voltagem, bem como sua aplicação como capacitores embebidos em circuitos passivos [2,9-10].

Cerâmicas ferroelétricas apresentam alta constante dielétrica e estabilidade térmica, mas baixa resistência e tenacidade. Desta forma, é grande o interesse no desenvolvimento de materiais híbridos que aliem as altas constantes dielétricas das cerâmicas à moldabilidade e baixo peso dos polímeros. Fatores como o tamanho de partícula, propriedades interfaciais, nível de percolação e porosidade desempenham um importante papel nas propriedades mecânicas, elétricas e piezoelétricas desses materiais [1,2]. Tais fatores têm impulsionado pesquisas sobre a capacidade de retenção de polarização desses compósitos [9-11]. A compreensão do mecanismo de polarização das cerâmicas ferroelétricas em compósitos poliméricos, principalmente os de conectividade 0-3, é de fundamental importância para o entendimento de suas propriedades, e apesar das várias décadas de estudo ainda se mostra um campo em aberto [1,2, 9-11].

Dentre as principais matrizes empregadas podemos destacar o PVC [12], epóxi [13], PVDF [14], etc. As matrizes elastoméricas vem ganhando um grande espaço devido a sua flexibilidade, moldabilidade e elasticidade, fazendo destas excelentes materiais para aplicação em atuadores, capacitores de alta potência e emprego em sistemas micro eletromecânicos [15]. Por outro lado, a constante dielétrica dessa combinação se limita a baixos níveis para algumas aplicações [1,2,15]. Recentemente, a fabricação de compósitos trifásicos vem ganhando atenção devido às elevadas constantes dielétricas obtidas com a inserção de uma terceira fase condutiva [1,2,16-25]. No entanto, em alguns casos as interações das fases de preenchimento com a matriz impedem um comportamento previsível considerando a distribuição não aleatória das fases [26-28]. Outro fator negativo

na utilização de matrizes elastoméricas se encontra na baixa dureza e absorção de tensões mecânicas pela matriz, o que reduz de forma significativa o coeficiente piezoelétrico desses materiais.

Há mais de uma década a nanocelulose é empregada em diferentes matrizes poliméricas principalmente por suas propriedades de reforço, baixo custo, elevada área superficial e biodegradabilidade [29]. A celulose é o componente orgânico mais abundante existente na natureza, encontrada em vegetais, algas, alguns animais e obtida a partir de bactérias. Sua estrutura molecular é caracterizada pela presença de grupos hidroxila que conferem às moléculas de celulose uma grande reatividade, sendo os responsáveis por seu comportamento físico e químico. Geralmente, nanocristais de celulose em matrizes poliméricas atuam como reforço, tendo a capacidade de aumentar a dureza e diminuir a fluidez dessas matrizes. Por outro lado, podem originar um aumento em termos de absorção de água do ambiente por parte dos compósitos. Fatores como a absorção de umidade afetam diretamente as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos polímeros induzindo tensões por inchamento, mudanças no modo de fratura e plastificação [30].

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de compósitos ferroelétricos trifásicos utilizando como matriz elastomérica o poliuretano e nanofibras de celulose como elemento de reforço. A cerâmica ferroelétrica utilizada foi o PZT. Os resultados foram contrastados com compósitos ferroelétricos empregando como terceira fase o negro de fumo, partícula comumente empregada como terceira fase em compósitos elastoméricos como elemento de reforço e fase condutiva. Como pontos de inovação do estudo pode-se destacar:

- A fabricação dos compósitos ferroelétricos empregando-se como terceira fase nanofibras de celulose;
- O comportamento da celulose como uma fase condutora;
- O aumento substancial do coeficiente piezoelétrico devido presença de celulose;
- O efeito sinérgico entre o PU/PZT/CNC que obriga a celulose a interagir com a fase hard do PU.
  - O efeito sinérgico entre o PU/PZT/NF decorrente de efeitos triboelétricos;

## 7 - Conclusão.

Compósitos trifásicos empregando-se como matriz o poliuretano a base de água, como segunda fase Titanato Zirconato de Chumbo e como terceira fase nanocristais de celulose foram obtidos. Os compósitos trifásicos foram preparados a partir da mistura dos particulados em solução aquosa de PU, e suas propriedades comparadas àquelas obtidas para compósitos bifásicos de PU\_PZT e PU\_CNC. Ainda por efeito de comparativo, foram fabricados compósitos trifásicos de poliuretano com PZT empregando como terceira fase negro de fumo e suas propriedades contrastadas com aquelas obtidas para os compósitos trifásicos com nanocristais de celulose. Os resultados revelaram, assim como esperado, que devido à alta reatividade de superfície, os nanocristais de celulose promoveram uma melhora substancial das propriedades mecânicas nos compósitos bifásicos PU\_CNC, fato decorrente não apenas da formação de estruturas de percolação pelos nanocristais, mas também pela própria interação destes via ligações de hidrogênio com a matriz. Como umas das contribuições, demonstrou-se que essas propriedades são drasticamente reduzidas quando os compósitos são submetidos a umidades elevadas. Medidas do coeficiente piezoelétrico dos compósitos PU\_PZT ao longo de 30 dias, evidenciaram um significativo arrefecimento do  $d_{33}$ . O decaimento nos valores do  $d_{33}$  se mostrou também dependente do volume do particulado cerâmico. Tais fatos associados descartaram unicamente um simples fenômeno de não compensação de cargas durante a polarização, mas os relacionaram igualmente a um fenômeno de relaxação da matriz. Se por um lado a presença de água adsorvida a superfície dos nanocristais de celulose impactaram de forma negativa na propriedades mecânica dos compósitos, por outro, em pequenas quantidades, promoveram a formação de uma rede de percolação, gerando uma maior efetividade de polarização dos compósitos ferroelétricos, resultando em um aumento do  $d_{33}$  semelhante/maior àqueles observados para os compósitos trifásicos empregando como terceira fase negro de fumo. O NF isoladamente demonstrou atuar como agente de nucleação da fase soft do PU. Este comportamento foi relacionado ao surgimento de cargas de superfície que podem interagir com os núcleos de hidrogênio da matriz. A presença de cargas repulsivas nas partículas condutoras resultou em um elevado limiar de percolação e aumento nos valores da  $T_m$  e entalpia da fase soft. O efeito sinérgico entre o PZT e o NF gerou uma melhor homogeneidade nos compósitos trifásicos, o que foi atribuído a forças de cisalhamento entre as partículas e a consequente geração de cargas de

repulsão entre elas. Como consequência, a ausência de limiares e percolação para composições cerâmicas acima de 20% de cerâmica foram constatados, bem como um aumento nos valores da constante dielétrica com a presença do NF.

## 8 - Referencias

- [1] PRATEEK; THAKUR, Vijay Kumar; GUPTA, Raju Kumar. Recent Progress on Ferroelectric Polymer-Based Nanocomposites for High Energy Density Capacitors: Synthesis, Dielectric Properties, and Future Aspects. **Chemical Reviews**. Washington, p. 4260-4317. abr. 2016.
- [2] DANG, Zhi-min et al. Fundamentals, processes and applications of hig-permittivity polymer-matrix composites. **Progress In Materials Science**. Oxford, p. 660-723. maio 2012.
- [3] WEI, Nian et al. Effect of electrical conductivity on the polarization behaviour and pyroelectric, piezoelectric property prediction of 0–3 ferroelectric composites. **Journal Of Physics D: Applied Physics**. Bristol, p. 2716-2722. abr. 2007.
- [4] SAKTHIVEL, M.; AROCKIARAJAN, A.. An effective matrix poling characteristics of 1-3-2 piezoelectric composites. **Sensors And Actuators A: Physical**. Amsterdam, p. 34-43. maio 2011.
- [5] JIA, Qingchao et al. MoS<sub>2</sub> Nanosheet Superstructures Based Polymer Composites for High-Dielectric and Electrical Energy Storage Applications. **The Journal Of Physical Chemistry C**. Washington, p. 10206-10214. maio 2016.
- [6] COOK-CHENNAULT, Kimberly Ann et al. Piezoelectric Energy Harvesting: A Green and Clean Alternative for Sustained Power Production. **Bulletin Of Science, Technology & Society**. Housand Oaks, p. 496-509. dez. 2008.
- [7] ENDE, D. A. van Den et al. Direct strain energy harvesting in automobile tires using piezoelectric PZT–polymer composites. **Smart Materials And Structures**. Bristol, p. 1-11. out. 2012.
- [8] KIM, Heung Soo; KIM, Joo-hyong; KIM, Jaehwan. A Review of Piezoelectric Energy Harvesting Based on Vibration. **International Journal Of Precision Engineering And Manufacturing**. Seoul, p. 1129-1140. nov. 2011.
- [9] LAU, S. T. et al. A poling study of lead zirconate titanate/polyurethane 0–3 composites. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 0441041-0441044. out. 2007.



- [10] LEHNERT, T.; ADAM, J.; VEITH, M.. Retention behavior of composites consisting of ferroelectric particles embedded in dielectric polymers. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 0941011-0941012. maio 2012.
- [11] ZHANG, Guoqiang et al. Interfacial Polarization-Induced Loss Mechanisms in Polypropylene/BaTiO<sub>3</sub> Nanocomposite Dielectrics. **Chemistry Materials**. Washington, p. 2-47. jun. 2016.
- [12] XIAOFANG, Liu et al. Characterization of PZT/PVC composites added with carbon black. **Journal Of Wuhan University Of Technology-mater. Sci. Ed.** Wuhan, p. 60-64. dez. 2005.
- [13] JAMES, Nijesh Kunnamkuzhakkal et al. Piezoelectric and mechanical properties of structured PZT–epoxy composites. **Journal Of Materials Research**. New York, p. 635-641. fev. 2013.
- [14] JAIN, Anjana et al. Dielectric and Piezoelectric Properties of PVDF/PZT Composites: A Review. **Polymer Engineering And Science**. Hoboken, p. 1-28. maio 2015.
- [15] SALAEH, Subhan et al. Ceramic/natural rubber composites: influence types of rubber and ceramic materials on curing, mechanical, morphological, and dielectric properties. **Journal Of Materials Science**. New York, p. 1723-1731. out. 2010.
- [16] LI, Mao et al. High dielectric properties in a three-phase polymer composite induced by a parallel structure. **Materials Chemistry And Physics**. Lausanne, p. 865-870. jan. 2013.
- [17] BI, Jiayu et al. Core–shell SiC/SiO<sub>2</sub> whisker reinforced polymer composite with high dielectric permittivity and low dielectric loss. **Materials And Design**. London, p. 933-940. out. 2015.
- [18] ZHOU, Wenying et al. High dielectric permittivity and low loss in PVDF filled by core-shell Zn@ZnO particles. **Journal Of Polymer Research**. Hoboken, p. 23-45. fev. 2016.
- [19] WANG, Jing et al. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/epoxy high-k composites with ultralow nickel content towards high-performance dielectric applications. **Rsc Advances**. Cambridge, p. 43429-43435. abr. 2016.

- [20] KHAJEHPOUR, Maryam; ARJMAND, Mohammad; SUNDARARAJ, Uttandaraman. Dielectric Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/ Clay/Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites: Effect of Clay Incorporation. **Polymer Composites**. Hoboken, p. 161-167. ago. 2014.
- [21] WANG, Junli et al. Dielectric behavior of a flexible three-phase polyimide/BaTiO<sub>3</sub>/multi-walled carbon nanotube composite film. **Functional Materials Letters**. Singapore, p. 16500061-16500064. fev. 2016.
- [22] GEORGE, Sumesh; SEBASTIAN, Mailadil Thomas. Three-phase polymer-ceramic-metal composite for embedded capacitor applications. **Composites Science And Technology**. Oxford, p. 1298-1302. mar. 2009.
- [23] WANG, Guangsheng. Enhanced Dielectric Properties of Three-phase-percolative composites based on thermoplastic-ceramic matrix (BaTiO<sub>3</sub>+PVDF) and ZnO radial nanostructures. **Applied Materials & Interfaces**. Washington, p. 1290-1293. abr. 2010.
- [24] ZHANG, Zhong-feng. Preparation and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/epoxy nanocomposites for embedded capacitor application. **Composites Science And Technology**. Oxford, p. 100-105. jun. 2014.
- [25] SHEN, Yang et al. Dielectric behavior of graphene/BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride nanocomposite under high electric field. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 0729061-07290614. ago. 2013.
- [26] SCHUELER, Reudiger et al. Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin. **Journal Of Applied Polymer Science**. Hoboken, p. 1741-1746. dez. 1998.
- [27] HARBOUR, John R.; WALZAK, Mary Jane; VEREGIN, Richard P.. Determination of the origin of the narrow ESR signal in carbon black filled polymers. **Journal Of Colloid And Interface Science**. Maryland, p. 380-387. jan. 1990.
- [28] FLANDIN, L. et al. Anomalous percolation transition in carbon-black-epoxy composite materials. **Physical Review B**. College Park, p. 14349-14355. jun. 1999.

- [29] KHALIL, H.p.s. Abdul; BHAT, A.h.; YUSRA, A.f. Ireana. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, p. 963-979. ago. 2012.
- [30] LAWRENCE, S. St.; WILLETT, J.I.; CARRIERE, C.j.. Effect of moisture on the tensile properties of poly(hydroxy ester ether). **Polymer**. London, p. 5643-5650. jun. 2001.
- [31] PRISACARIU, Cristina. **Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects**. New York: Springer-verlag/wien, 2011. 255 p.
- [32] CALLISTER, William D.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.a., 2002. 589 p.
- [33] PETROVIC, Zoran S.; FERGUSON, James. Polyurethane Elastomers. **Progress In Polymer Science**. London, p. 695-836. out. 1991.
- [34] MARK, James E.; ERMAN, Burak; EIRICH, Frederick R. (Ed.). **The Science and Tecnology of Rubber**. 3. ed. San Diego: Elsevier, 2005.
- [35] DONNET, Jean-baptiste; BANSAL, Roop Chand; WANG, Men-jiao (Ed.). **Carbon Black: Science and Technology**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 1993. 461 p.
- [36] ASSOCIATION, International Carbon Black. **Carbon Black - Material Information**. 2015. Disponível em: <<http://nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/carbon-black>>. Acesso em: 05 maio 2015.
- [37] HAMMERSLEY, J. M. . Percolation processes II. The connective constant. **Proceedings of the cambridge phylosophical society**, Cambridge, v. 53, n. 3, p.642-645, 1957.
- [38] ZALLEN, R. **The physics of amorphous solids**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998, 304 p.
- [39] STAUFFER, D. , AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. 2. ed. Grã-Bretanha: Taylor & Francis, 2003, 181 p.
- [40] J.E. Steif, A Mini Course on Percolation Theory, Göteborg University, 2009.
- [41] SABERI, Abbas Ali. Recent advances in percolation theory and its applications. **Physics Reports**. Amsterdam, p. 1-32. abr. 2015.

- [42] ESSAM, J W. Percolation theory. **Reports On Progress In Physics**. Bristol, p. 835-911. jan. 1980.
- [43] KIRKPATRICK, Scott. THE NATURE OF PERCOLATION "CHANNELS". **Solid State Communications**. Oxford, p. 1279-1283. jun. 1973.
- [44] VIONNET-MENOT, Sonia et al. Tunneling-percolation origin of nonuniversality: Theory and experiments. **Physical Review B**. College Park, p. 0642011-06420112. fev. 2005.
- [45] ZHANG, Wei et al. Carbon based conductive polymer composites. **Journal Materials Science**. New York, p. 3408-3418. maio 2007.
- [46] EICHHORN, Stephen J.. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**. Cambridge, p. 303-315. jul. 2011.
- [47] MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**. Cambridge, p. 3941-3994. maio 2011.
- [48] LIN, Ning; DUFRESNE, Alain. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**. Oxford, p. 302-325. maio 2014.
- [49] SAMIR, My Ahmed Said Azizi; ALLOIN, Fannie; DUFRESNE, Alain. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**. Washington, p. 612-626. jan. 2005.
- [50] Dubief, D; Samain, E; Dufresne, A. Polysaccharide Microcrystals Reinforced Amorphous Poly( $\beta$ -hydroxyoctanoate) Nanocomposite Materials. **Macromolecules**; Washington, p. 5765-5771. aug. 1999.
- [51] Helbert,W; Cavallé, J.Y; Dufresne, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. **Polym. Compos.**; Hoboken, p. 604-611. apr. 1996.
- [52] Chazeau, L;. Cavallé, J.Y; Canova, G; Dendievel, R; Bouterin, B. Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. **J. Appl. Polym. Sci.**; Hoboken, p. 1797-1808. 1999

- [53] Ljungberg, N; Bonini, C; Bortolussi, F; Boisson, C; Heux, L;. Cavail  , J.Y. New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. **Biomacromolecules**; Washington. p. 2732-2739. 2005
- [54] RUIZ, Mireya Matos et al. New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers. **Macromolecular Symposia**. Weinheim, p. 211-222. ago. 2001.
- [55] PERESIN, Maria S. et al. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization. **Biomacromolecules**. Washington, p. 674-681. jan. 2010.
- [56] LU, Ping; HSIEH, You-lo. Cellulose nanocrystal-filled poly(acrylic acid) nanocomposite fibrous membranes. **Nanotechnology**. Bristol, p. 1-9. set. 2009.
- [57] PARK, Won-Il et al. Electrospinning of Poly(ethylene oxide) with Bacterial Cellulose Whiskers. **Macromolecular Symposia**. Weinheim, p. 289-294. mar. 2007.
- [58] ABDULKHANI, Ali et al. Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. **Polymer Testing**. London, p. 73-79. maio 2014.
- [59] ROJAS, Orlando J.; MONTERO, Gerardo A.; HABIBI, Youssef. Electrospun nanocomposites from polystyrene loaded with cellulose nanowhiskers. **Journal Of Applied Polymer Science**. Hoboken, p. 927-935. jan. 2009.
- [60] LIU, Haiyun et al. Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. **Bioresource Technology**. Amsterdam, p. 5685-5692. jul. 2010.
- [61] CAO, Xiaodong et al. New nanocomposite materials reinforced with cellulose nanocrystals in nitrile rubber. **Polymer Testing**. London, p. 819-826. ago. 2013.
- [62] ARANGUREN, Mirta I. et al. Effect of the nano-cellulose content on the properties of reinforced polyurethanes. A study using mechanical tests and positron annihilation spectroscopy. **Polymer Testing**. London, p. 115-122. jan. 2013.

- [63] BENHAMOU, Karima et al. Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: A comprehensive investigation on the effect of interface. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, p. 202-211. maio 2015.
- [64] LADHAR, A. et al. Dielectric relaxation studies on nanocomposites of rubber with nanofibrillated cellulose. **Journal Of Non-crystalline Solids**. Amsterdam, p. 39-44. jun. 2013.
- [65] LADHAR, A. et al. Molecular dynamics of nanocomposites natural rubber/cellulose nanowhiskers investigated by impedance spectroscopy. **Journal Of Molecular Liquids**. Amsterdam, p. 187-191. abr. 2014.
- [66] LADHAR, A. et al. AC and DC electrical conductivity in natural rubber/nanofibrillated cellulose nanocomposites. **Journal Of Molecular Liquids**. Amsterdam, p. 272-279. jun. 2015.
- [67] ORTIZ-SERNA, P. et al. Dielectric spectroscopy of natural rubber-cellulose II nanocomposites. **Journal Of Non-crystalline Solids**. Journal Of Non-crystalline Solids, p. 598-604. ago. 2010.
- [68] ORTIZ-SERNA, P.. Electrical conductivity of natural rubber-cellulose II nanocomposites. **Journal Of Non-crystalline Solids**. Amsterdam, p. 180-187. set. 2014.
- [69] FAVIER, V. et al. Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**. Hoboken, p. 1732-1739. out. 1997.
- [70] HEYWANG, Walter; LUBITZ, Karl; WERSING, Wolfram (Ed.). **Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology**. Berlin: Springer-verlag Berlin Heidelberg, 2008. 580 p. (Springer Series in Materials Science).
- [71] NYE, John Frederick. **Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensor and Matrices**. Great Britain: Oxford Uk, 1985. 329 p.
- [72] MAYERGOYZ, Isaak; BERTOTTI, Giovanni (Ed.). **The Science of Hysteresis**. New Yourk: Academic Press, 2005. 2160 p.

- [73] BROCKMANN, Tobias H. (Ed.). **Theory of Adaptive Fiber Composites: From Piezoelectric Material Behavior to Dynamics of Rotating Structures**. New York: Springer, 2009.
- [74] ZHAO, Hong. In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties. **Chemical Society Reviews**. London, p. 84-100. out. 2007.
- [75] SCHWARTZ, Mel. **Encyclopedia of smart materials**. New York: John Wiley And Sons, Inc., 2002. 1193 p.
- [76] NEWNHAM, R.e.; SKINNER, D.p.; CROSS, L.e.. CONNECTIVITY AND PIEZOELECTRIC-PYROELECTRIC COMPOSITES. **Materials Research Bulletin**. Oxford, p. 525-536. maio 1978.
- [77] KELLY, Anthony (Ed.). **Concise Encyclopedia of Composites Materials: Revised Edition**. Cambridge: Pergamon, 1994.
- [78] HULL, D.; CLYNE, T. W.. **An Introduction to Composite Materials**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1996. 326 p.
- [79] CHUNG, Deborah D. L.. **Composite Materials**. 2. ed. New York: Springer, 2010. 349 p.
- [80] LAM, Paul K. S. et al. Dielectric and pyroelectric properties of lead zirconate titanate/polyurethane composites. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 3896-3899. out. 2004.
- [81] LAM, K.s. et al. Electrostriction of lead zirconate titanate/polyurethane composites. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 1041121-1041126. out. 2005.
- [82] WONG, C.k.; SHIN, F. G.. Role of interfacial charge in the piezoelectric properties of ferroelectric 0-3 composites. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 0341111-0341119. jan. 2005.
- [83] FURUKAWA, Takeo. Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polymers. **Transactions On Electrical Insulation**. Piscataway, p. 375-394. jun. 1989.
- [84] EBERLE, G.; SCHMIDT, H.; EISENMENGER, W.. Piezoelectric Polvmer Electrets. **Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation**. Piscataway, p. 624-646. out. 1996.

- [85] EISENMENGER, W.; HAARDT, M.. Observation of charge compensated polarization zones in polyvinylidene fluoride (PVDF) films by piezoelectric acoustic step-wave response. **Solid State Communications**. Oxford, p. 917-920. set. 1982.
- [86] FURUKAWA, T.; ISHIDA, K.; FUKADA, E.. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 4904-4912. jul. 1979.
- [87] FEDOSOV, Sergei N.; VON SEGGERN, Heinz. Back-switching of ferroelectric polarization in two-component systems. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 2173-2180. ago. 2004.
- [88] TSANGARIS, G.m.; PSARRAS, G. C.; KOULOUMBI, N.. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. **Journal Of Materials Science**. New York, p. 2027-2037. maio 1998.
- [89] KERIMOV, Mahmud et al. Matrix Active Micro- and Nanocomposites Based on the Polymer, Semiconductive and Ferropiezoceramic Materials. In: CUPPOLETTI, John (Ed.). **Nanocomposites and polymers with analytical methods**. Rijeka: Intech Open Science, 2011. Cap. 16. p. 1-404.
- [90] VON SEGGERN, H.; FEDOSOV, S. N.. Conductivity-induced polarization buildup in poly(vinylidene fluoride). **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 2830-2832. out. 2002.
- [91] NAYAK, Suryakanta et al. Development of polyurethane-titania nanocomposites as dielectric and piezoelectric material. **Rsc Advances**. Cambridge, p. 2620-2631. dez. 2013.
- [92] TCHMUTIN, I. A.. Electrical transport in 0-3 epoxy resin–barium titanate–carbon black polymer composites. **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. Hoboken, p. 1847-1856. ago. 1998.
- [93] PARK, Jung Min et al. Dielectric properties of Ni-coated BaTiO<sub>3</sub>-PMMA composites. **Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control**. Piscataway, p. 1038-1042. maio 2008.
- [94] DOU, Xiaoliang et al. Improved dielectric strength of barium titanate-polyvinylidene fluoride nanocomposite. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 1329041-1329044. out. 2009.



- [95] TIAN, Sheng; WANG, Xiaodong. Fabrication and performances of epoxy/multi-walled carbon nanotubes/piezoelectric ceramic composites as rigid piezo-damping materials. **Journal Of Materials Science**. New York, p. 4979-4987. maio 2008.
- [96] MA, Min; WANG, Xiaodong. Preparation, microstructure and properties of epoxy-based composites containing carbon nanotubes and PMN-PZT piezoceramics as rigid piezo-damping materials. **Materials Chemistry And Physics**. Amsterdam, p. 191-197. mar. 2009.
- [97] CHOI, Hyung-woo et al. Effects of BaTiO<sub>3</sub> on dielectric behavior of BaTiO<sub>3</sub>-Ni-polymethyl methacrylate composites. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 1329101-1329103. set. 2006.
- [98] YAO, Sheng-hong et al. BaTiO<sub>3</sub>-carbon nanotube/polyvinylidene Fluoride three-phase composites with high dielectric constant and low dielectric loss. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 1829051-1829053. nov. 2008.
- [99] DONG, Xue Min et al. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**. Dordrecht, p. 19-32. mar. 1998.
- [100] SARALEGI, Ainara et al. The role of cellulose nanocrystals in the improvement of the shape-memory properties of castor oil-based segmented thermoplastic polyurethanes. **Composites Science And Technology**. Oxford, p. 27-33. fev. 2014.
- [101] EICHHORN, S. J.. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal Of Materials Science**. New York, p. 1-33. set. 2009.
- [102] S. Neralla. Nanocrystals – Synthesis, characterization and applications. Rijeka, Croatia: Intech; 2012.
- [103] HUANG, J. et al. New waterborne polyurethane-based nanocomposites reinforced with low loading levels of chitin whisker. **Express Polymer Letters**. Budapest, p. 362-373. nov. 2010.
- [104] GAO, Zhenzhong et al. Biocompatible elastomer of waterborne polyurethane based on castor oil and polyethylene glycol with cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, p. 2068-2075. fev. 2012.

- [105] SANCHES, Alex Otávio et al. Influence of cellulose nanofibrils on soft and hard segments of polyurethane/cellulose nanocomposites and effect of humidity on their mechanical properties. **Polymer Testing**. London, p. 99-105. ago. 2014.
- [106] SARALEGI, A. et al. From elastomeric to rigid polyurethane/cellulose nanocrystal bionanocomposites. **Composites Science And Technology**. Oxford, p. 39-47. nov. 2013.
- [107] CAO, Xiaodong; HABIBI, Youssef; LUCIA, Lucian A. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. **Journal Of Materials Chemistry**. Cambridge, p. 7137-7145. maio 2009.
- [108] SILVA, M. J. et al. Nanocomposites of natural rubber and polyaniline-modified cellulose nanofibrils. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**. Budapest, p. 387-392. jul. 2014.
- [109] RHIM, Yo-rhin et al. Changes in electrical and microstructural properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature. **Carbon**. Oxford, p. 1012-1024. abr. 2010.
- [110] LU, Yongshang et al. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, p. 174-182. ago. 2005.
- [111] ABRAHAM, Eldho et al. Physicomechanical proprieties of nanocomposites based on cellulose nanofiber and natural rubber latex. **Cellulose**. Dordrecht, p. 417-427. set. 2012.
- [112] MAAFI, El Miloud et al. Synthesis of Polyurethane and characterization of its composites based on alfa cellulose fibers. **Journal Of Polymers And The Environment**. New York, p. 638-646. jun. 2010.
- [113] CHEN, Guangjun et al. Simultaneous reinforcing and toughening: New nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals. **Polymer**. London, p. 1860-1870. abr. 2008..

- [114] BRAS, David Le; STRØMME, Maria; MIHRANYAN, Albert. Characterization of Dielectric Properties of Nanocellulose from Wood and Algae for Electrical Insulator Applications. **Journal Physical Chemistry Part B**. Washington, p. 5911-5917. abr. 2015.
- [115] MURPHY, E. J.. THE DEPENDENCE OF THE CONDUCTIVITY OF CELLULOSE, SILK AND WOOL ON THEIR WATER CONTENT. **J. Phys. Chem. Solids**. Oxford, p. 115-122. jan. 1960.
- [116] NGUYEN, Thanh Thuy et al. Elaboration and Dielectric Property of Modified PZT/Epoxy Nanocomposites. **Polymer Composites**. Hoboken, p. 1-7. set. 2014.
- [117] HUANG, J. et al. New waterborne polyurethane-based nanocomposites reinforced with low loading levels of chitin whisker. **Express Polymer Letters**. Budapest, p. 362-373. nov. 2010.
- [118] CAO, Xiaodong; DONG, Hua; LI, Chang Ming. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. **Biomacromolecules**. Washington, p. 899-904. fev. 2007.
- [119] PARK, Sang Ho; OH, Kyung Wha; KIM, Seong Hun. Reinforcement effect of cellulose nanowisker on bio-based polyurethane. **Composites Science And Technology**. Oxford, p. 82-88. set. 2013.
- [120] MAAFI, El Miloud et al. Synthesis of Polyurethane and Characterization of its Composites Based on Alfa Cellulose Fibers. **Journal Of Polymers And The Environment**. New York, p. 638-645. jun. 2010.
- [121] ZHENG, Junrong; OZISIK, Rahmi; SIEGEL, Richard W.. Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites. **Polymer**. London, p. 10873-10882. nov. 2005.
- [122] ZHENG, Junrong; OZISIK, Rahmi; SIEGEL, Richard W.. Phase separation and mechanical responses of polyurethane nanocomposites. **Polymer**. London, p. 7786-7794. out. 2006.

- [123] GUO, Z. et al. Fabrication, characterization and microwave properties of polyurethane nanocomposites reinforced with iron oxide and barium titanate nanoparticles. **Acta Materialia**. Oxford, p. 267-277. jan. 2009.
- [124] MENDES, Sérgio Firmino et al. Thermal degradation of Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>/poly(vinylidene fluoride) composites as a function of ceramic grain size and concentration. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**.Budapest, p. 757-763. fev. 2013.
- [125] BOUKAMP, Bernard A. et al. Ionic and electronic conductivity in lead–zirconate–titanate (PZT). **Solid State Ionics**. Amsterdam, p. 239-254. mar. 2004.
- [126] LI, Young et al. Large dielectric constant and high thermal conductivity poly(vinylidene fluoride)/barium titanate/silicon carbide three-phase nanocomposite; dielectric behavior and functionality of polymer matrix – ceramic BaTiO<sub>3</sub> composites. **Applied Materials & Interfaces**. Washington, p. 4396-4403. out. 2011.
- [127] HUANG, Xingyi et al. Electrical, thermophysical and micromechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer composites with surface modified BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. **Journal Of Physics D: Applied Physics**. Bristol, p. 1-10. nov. 2009.
- [128] PATSIDIS, A.; PSARRAS, G. C.. Dielectric behavior and functionality of polymer matrix – ceramic BaTiO<sub>3</sub> composites. **Express Polymer Letters**. Budapest, p. 718-726. jul. 2008.
- [129] NAN, Ce-wen. PHYSICS OF INHOMOGENEOUS INORGANIC MATERIALS. **Progress In Materials Science**. Oxford, p. 1-116. maio 1993.
- [120] DANG, Z.-m.; SHEN, Y.; NAN, C.-w.. Dielectric behavior of three-phase percolative Ni–BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride composites. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 4814-4816. out. 2002.
- [131] VENKATRAGAVARAJ, e et al. Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites. **Journal Of Physics D: Applied Physics**. New York, p. 487-492. nov. 2000.

- [132] YANG, Q. Q.; LIANG, J. Z.. A percolation model for insulator-metal transition in polymer-conductor composites. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 1319181-1319183. set. 2008.
- [133] SEGAL, E.; TCHOUDAKOV, R.; NARKIS, M.. Thermoplastic Polyurethane - Carbon Black Compounds: Structure, Electrical Conductivity and Sensing of Liquids. **Polymer Engineering And Science**. Hoboken, p. 2430-2439. dez. 2002.
- [134] SILVA, M.J da; KANDA, D.h.f.; NAGASHIMA, H.n.. Mechanism of charge transport in castor oil-based polyurethane/carbon black composite (PU/CB). **Journal Of Non-crystalline Solids**. Amsterdam, p. 270-275. jan. 2012.
- [135] HAFIZ, H.r.. Aspects on the percolation and conduction behavior in polypyrrole-poly (vinil chloride) composite. **Polymer Bulletin**. Hoboken, p. 647-654. jul. 1996.
- [136] AHMED, E.; TAWANSI, A.. On the intermediate plateau of conductivity in the percolation transition of ternary systems. **Physics Letters A**. Amsterdam, p. 483-487. mar. 1991.